

明細書

電解コンデンサ駆動用電解液及び電解コンデンサ

技術分野

本発明は、電解コンデンサ用電解液とそれを使用した電解コンデンサに関する。さらに詳しく述べると、本発明は、非常に低い等価直列抵抗を有し、かつ今までになく非常に優れた温度安定性を示し、低温条件下で非常に良好な電気特性を示すばかりでなく、凍結直前までの温度で電気特性が安定な電解コンデンサ駆動用電解液と、それを使用した高性能な電解コンデンサに関する。本発明の電解コンデンサは、アルミニウム電解コンデンサやその他の電解コンデンサとして有用である。

背景技術

電解コンデンサは、一般的な電気部品の一つであり、種々の電気・電子製品において、主として電源回路用や、ディジタル回路のノイズフィルター用に広く使用されている。現在使用されている電解コンデンサにはいろいろな種類のものがあり、その一例を示すと、アルミニウム電解コンデンサ、湿式タンタル電解コンデンサなどである。なお、本発明は、どのような種類の電解コンデンサに適用しても顕著な効果を得ることができるのであるが、特に優れた効果を期待できるものはアルミニウム電解コンデンサであり、したがって、以下、この種の電解コンデンサを参照して本発明を説明することにする。

従来のアルミニウム電解コンデンサは、高純度アルミニウム箔をエッティングしてその表面積を増加させた後、そのアルミニウム箔の

表面に陽極酸化によって皮膜を形成した陽極箔と、表面をエッチングした陰極箔を使用することによって製造することができる。次いで、得られた陽極箔と陰極箔とを対向して配置し、さらにそれらの箔の中間にセパレータ（隔離紙）を介在させて巻回した構造の素子となし、この素子に電解液を含浸する。電解液含浸後の素子をケース（一般にはアルミニウム製）に収容し、そして弾性封口体で密封して電解コンデンサが完成する。なお、電解コンデンサには、このような巻回構造以外のものもある。

上述のような電解コンデンサにおいて、電解液の特性が電解コンデンサの性能を決定する大きな要因となっている。これまでの電解コンデンサの電解液は、エチレングリコール（E G）を主溶媒としてこれに水を約 30 重量% 程度まで加えて構成した溶媒に、電解質としてアジピン酸、安息香酸等のカルボン酸又はそのアンモニウム塩を溶解したものが一般的である。このような電解液では、比抵抗は $1.0 \Omega \cdot m$ ($100 \Omega \cdot cm$) 程度である。このような比抵抗は、特に近年の電解コンデンサの小型化及び高性能化にとっては不十分であり、より比抵抗の小さな高導電性のものが常に要求されている。

電解液の特性を改良するために業界各社においてさかんに研究開発が行われており、すでにいろいろな種類の電解コンデンサ駆動用電解液が提案されている。例えば、最近公開された特許文献を参照すると、次のようなアルミニウム電解コンデンサ駆動用電解液が提案されている。

含水率が 20 ~ 90 重量% であり、蟻酸アンモニウム等からなる群より選ばれる 1 種以上のアンモニウム塩化合物を主電解質として含有し、かつトリメチルアジピン酸等からなる群より選ばれる 1 種以上のカルボン酸化合物を 1 重量% 以上含有し、引火点を有してお

らず、かつ凝固点が-10°C以下であることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ駆動用電解液（特開2000-188240号公報を参照されたい）。

含水率が35～100重量%である溶媒を用い、キレート化剤を添加したことを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ駆動用電解液（特開2000-331886号公報を参照されたい）。

含水率が35～100重量%である溶媒を用いた電解液であって、アミノポリカルボン酸とアンモニウムからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した結合体を含有することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ駆動用電解液（特開2001-319833号公報を参照されたい）。

含水率が35～100重量%である溶媒にアジピン酸もしくはその塩の少なくとも1種を溶解した電解液であって、タンニン及び（又は）タンニンの分解生成物とアルミニウムからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した結合体を含有することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ駆動用電解液（特開2002-83743号公報を参照されたい）。

含水率が35～100重量%である溶媒と、リン酸イオンが結合した水溶性のアルミニウム錯体とを含有することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ駆動用電解液（国際公開第W000/55876号公報を参照されたい）。

これらの電解コンデンサ駆動用電解液や、その他の電解液は、それぞれ、高温寿命特性やその他の面において改良されていることを認めることができるけれども、依然として改良すべき点を有している。例えば、従来の電解液は、コンデンサの等価直列抵抗（ESR）を十分に下げることができないので、ノイズ除去能力が低く、充放電時の効率も悪く、したがって、得られる電解コンデンサを電子

部品として有利に使用することができない。また、従来の電解液を使用した電解コンデンサは、凍結直前の低温域から高温域までの広い温度範囲にあっては電気特性が不安定であり、E S R等の変動が顕著であるという問題点を有している。さらに、従来の電解コンデンサは、コンデンサ素子を収納したケースの膨れや液漏れを生じることが多く、高温での寿命特性が短いという問題点も有している。

発明の開示

本発明は、上記のような従来の技術の問題点を解決して、コンデンサの等価直列抵抗（E S R）を下げ、よって、ノイズ除去能力が高く、充放電時の効率も高い電子部品として理想的な特性もった電解コンデンサを実現することのできる電解コンデンサ駆動用電解液を提供することにある。

特に本発明は、第1に、凍結直前の低温域から高温域までの広い温度範囲において電気特性が非常に良好かつ安定であり、E S R等がほとんど変動しない電解コンデンサを実現することのできる電解コンデンサ駆動用電解液を提供することにある。

本発明は、第2に、難燃性を有し、高価な有機溶媒の使用を極力少なくし、安全で安価な電解コンデンサ駆動用電解液を提供することにある。

本発明は、第3に、電解質の濃度の総量を調整することによって、電極箔との著しい反応を抑制し、長寿命を実現することができる電解コンデンサ駆動用電解液を提供することにある。

本発明は、第4に、低E S Rであり、凍結直前の低温域から高温域までの広い温度範囲において電気特性が非常に良好かつ安定である電解コンデンサを提供することにある。

本発明は、第5に、コンデンサ素子を収納したケースの膨れや液

漏れを生じることがなく、気密性や封止強度に優れ、しかも高温での寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することにある。

本発明の上記した目的やその他の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

本発明は、その1つの面において、溶媒及び電解質を含む電解液において、前記溶媒の20～100重量%が水で構成され、かつ総溶質濃度が1.5～4.4重量%であることを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液にある。

また、本発明は、そのもう1つの面において、誘電体を有する一対の電極箔と、それらの電極箔を互いに隔離したセパレータと、前記電極箔間に介在せしめられた電解液とを含むコンデンサ素子をケースに収納し、封口体で封止した電解コンデンサにおいて、本発明による電解コンデンサ駆動用電解液を含んでなることを特徴とする電解コンデンサにある。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明による電解コンデンサの一例を示した断面図であり、

第2図は、第1図に示した電解コンデンサのコンデンサ素子の構成を分解して示した斜視図であり、

第3図は、実施例及び比較例で作製したアルミニウム電解コンデンサについて、温度とESR値の関係をプロットしたグラフであり、そして

第4図は、実施例及び比較例で作製したアルミニウム電解コンデンサについて、温度とESR値の関係をプロットしたグラフである。

発明を実施するための最良の形態

引き続いて、本発明をその好ましい実施の形態について説明する。なお、本発明は、これらの実施の形態によって限定されるものではないことを理解されたい。

本発明は、1つの面において、20～100重量%が水で構成される溶媒と、一般に電解質とも呼ばれる溶質とを少なくとも含有する電解コンデンサ駆動用電解液にある。

本発明の電解液において、溶質としての電解質は、濃度の総量が1.5～44重量%の範囲である。さまざまな溶質量での検討の結果、総溶質濃度（溶質の濃度の総量）を1.5～44重量%にすることによって、電極箔との著しい反応を抑え、高温で安定な特性を維持することができることがわかった。総溶質濃度は、それぞれの電解液について要求される比抵抗に応じて任意に決定されるが、好ましくは1.5～35重量%であり、さらに好ましくは1.5～30重量%であり、さらに好ましくは1.5～25重量%であり、さらに好ましくは1.5～20重量%であり、さらに好ましくは1.5～15重量%であり、さらに好ましくは1.5～10重量%であり、最も好ましくは1.5～5重量%である。また、23.5～44重量%の範囲及び27～44重量%の範囲も総溶質濃度として最も好ましいということが判明した。

ここで、例えば $65\Omega \cdot cm$ の如く比抵抗の大きい電解液（例えば、1.5～5重量%の総溶質濃度）を使用する場合においては、溶媒中の水の濃度を75重量%を超えて100重量%までの範囲とすることによって、所望の特性や特徴を維持することができる。

また、上述の濃度範囲の場合、低温でのESR変化が従来の電解液よりも良好でほとんど変化が見られなかった。溶質量が44重量%を超えると高電導度で低温特性は良好になるが、寿命特性を高温

で長時間維持するのが難しくなりまた溶液に不溶となって結晶が析出し、作業上好ましくない。

溶質量 23.5～44重量%の場合は、溶媒中の水濃度が 20～100重量%の範囲のいずれの濃度の溶媒を用いても、高電導度で低温での ESR 变化が小さく、高温で良好な寿命特性を維持することができた。特に溶媒中の水濃度が 75 重量%を超えて 100 重量%までの範囲の場合に最も効果が大きかった。

本発明の電解液において、溶質を溶解するための溶媒は、(1) 水のみからなる単独溶媒であるか、さもなければ、(2) 溶媒中の水の濃度が 20～100 重量%で構成された溶媒、すなわち、水と水以外の溶媒の混合物からなり、しかも水の濃度が高い混合溶媒である。水以外の溶媒としては、有機溶媒や無機溶媒が挙げられる。まったく予想されなかつたことであるが、本発明では、以下に詳細に説明するように、水の濃度が著しく高い場合であっても、良好かつ安定なコンデンサ特性を具えた電解コンデンサを提供することができる。

本発明の実施において、有機溶媒として、好ましくは、極性溶媒を使用することができる。極性溶媒は、例えばプロトン系溶媒、非プロトン系溶媒あるいはその他の極性溶媒であり、これらの極性溶媒をそれぞれ単独で、あるいは 2 種以上の極性溶媒を混合して使用することができる。例えば、プロトン系溶媒の 1 種以上と非プロトン系溶媒の 1 種以上を任意に組み合わせて使用することができる。

適当なプロトン系溶媒として、例えば、アルコール化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるアルコール化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、

メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブ

チルアルコール等の一価アルコール、
エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、プロピレンギリコール等の二価アルコール（グリコール）
、
グリセリン等の三価アルコールを挙げることができる。

また、適当な非プロトン系溶媒としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、 γ -ブチロラクトン等のラクトン化合物、プロピレンカーボネート（PC）、スルホラン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルなどを挙げができる。

さらに、その他の極性溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン、その他の分子内分極化合物を挙げができる。

本発明の実施に当たって、上記したような極性溶媒あるいはその他の極性溶媒を任意に使用することができる。例えば、プロトン系溶媒群と非プロトン系溶媒群の中から選択される1種以上を溶媒として使用する場合には、より具体的に説明すると、1種のプロトン系溶媒を使用してもよく、1種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、複数種のプロトン系溶媒を使用してもよく、複数種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、あるいは1種以上のプロトン系溶媒と1種以上の非プロトン系溶媒の混合系を使用してもよい。

本発明の電解液では、溶媒として、水を単独で使用するか、さもなければ水と水以外の溶媒、特に有機溶媒の混合物を使用することができる。特に本発明の場合、好ましいことに、何らの不具合もなく非常に多量の水を溶媒として使用できるという点で従来の電解液とは区別される。本発明においては、このような水ー有機溶媒系の溶媒を使用することで、溶媒の凝固点を低下させ、それにより低温での電解液の比抵抗特性を改善して、低温と常温での比抵抗の差が

小さいことで示される良好な低温特性を実現することができる。

さらに詳しく説明すると、有機溶媒としてエチレングリコール（E G）を使用した場合を例に挙げると、このプロトン系溶媒は、沸点が約198°C、融点は-約13°Cである。コンデンサに要求される温度範囲は、一般的に-40°C～85°Cないし105°Cであることから、この溶媒を使用した電解液は、高温では特性に余裕があるが、低温では電解液の粘性の増大や凝固によって電気特性が著しく低下する。本発明においては、電解液において、温度特性に優れ、凝固点が比較的高い有機溶媒に多量の水を添加して水ー有機溶媒系溶媒として使用することで、溶媒の凝固点を低下させて低温での電気特性を確保することができる。この水ー有機溶媒系の電解液は、溶質としての電解質の溶解能とイオンの移動度が非常に大きいので、従来の電解液より、遙かに低い比抵抗が実現できる。また、低温においては、溶媒の特性が改善されているので、低温と常温での比抵抗の差が小さく温度安定性に優れるという、従来にはない画期的な特性を有する電解液となる。したがって、このような電解液を使用した電解コンデンサは、当然のことながら、電解液の特性を反映して、良好な温度特性を有することができる。

本発明の電解液において、溶媒中の水の含有量は、75重量%を超えて100重量%までの範囲にあるのが好適である。従来の電解液では、水の添加量が90重量%以上になると、水の温度特性が大きく反映し、低温では凝固による著しい比抵抗の増大、高温では高い蒸気圧で電解液の飛散が起きる傾向が認められたが、本発明の電解液ではそのような不都合は認められない。また、水系の高導電性（低比抵抗）電解液は、水の含有量が100重量%に近づいた場合には低温で凍結するが、本発明の電解液を電解コンデンサに使用した場合には、約-25°Cの凍結温度付近において安定であり、非常

に良好な電気特性を示すとともに、等価直列抵抗（E S R）もほとんど変化しない。すなわち、本発明によれば、凍結付近（約－25°C）の低温から高温までの広範囲の温度領域において、今までになく温度安定性に優れた低E S Rの電解コンデンサを提供することができる。なお、本発明者らの研究によると、このような注目すべき作用効果が得られるのは、水の含有量が著しく高い電解液の場合、その粘度が非常に低く、しかもこの低い粘度が電導度に関与しているからであると考察される。実際、水／E Gの混合比が80／20の電解液の粘度は2.8 c P（25°Cで）であるのに反して、水100%の電解液の粘度は1.8 c P（25°Cで）の低さである。本発明の電解液において、より好適な水の含有量は、80重量%を超えて100重量%までの範囲であり、最も好適な水の含有量は、90重量%を超えて100重量%までの範囲である。

また、本発明の電解液において、有機溶媒と無機溶媒を溶媒として含むこともできる。これは、有機溶媒と水とその他の溶媒の組合せでもよいし、水とその他の溶媒の組合せでもよい。このような溶媒を含むことによっても、水－有機溶媒または水単独溶媒を使用した場合と同様の効果を得ることができる。

本発明による電解液は、その比抵抗を30°Cにおいて測定した場合、約65Ω・cm以下の比抵抗を有する。このような低比抵抗の電解液を使用して、電解コンデンサ、例えばアルミニウム電解コンデンサを作製した場合には、今まで予想されなかつたことであるが、非常に低い等価直列抵抗（E S R）を実現することができる。低E S Rの電解コンデンサは、ノイズ除去能力が高く、充放電時の効率も高いことから、電子部品として理想的な特性を実現することができる。電解液の比抵抗（30°Cで）は、好ましくは、約45Ω・cm以下であり、さらに好ましくは、30Ω・cm以下であり、さ

らに好ましくは、約 $15\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、最も好ましくは、 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

本発明による電解コンデンサ用電解液は、その電解質として有機酸、特に好ましくはカルボン酸もしくはその塩又は誘導体、そして無機酸もしくはその塩もしくは誘導体を使用することができる。これらの電解質成分は、単独で使用してもよく、あるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。

電解質成分として使用可能なカルボン酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸などのモノカルボン酸、例えば蔥酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸アゼライン酸、セバチン酸などのジカルボン酸、例えばクエン酸、サリチル酸、ボロジサリチル酸、オキシ酪酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、例えばニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸などのニトロ基含有カルボン酸、その他を挙げることができる。これらのカルボン酸は、そのまで使用してもよく、さもなければカルボン酸の塩の形で使用してもよい。適当な塩の例として、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アルキルアンモニウム塩等を挙げることができる。このような塩のなかでも、アンモニウム塩を用いるのがより好ましい。さらに、必要に応じて、上記したカルボン酸の誘導体を使用してもよい。

上記したようなカルボン酸もしくはその塩又は誘導体（以下、「カルボン酸等」という）は、電解質として単独で使用してもよく、以下に記載する無機酸等の併用を含めて、2種類以上のカルボン酸等を任意に組み合わせて使用してもよい。本発明の電解液において使用するこれらの電解質の量は、電解液や最終的に得られるコンデ

ンサに要求される特性、使用する溶媒の種類や組成及び量、使用する電解質の種類等の各種のファクタに応じて、最適な量を適宜決定することができる。これらのカルボン酸系の電解質は、一般的には、電解液の全量を基準にして約0.5～4.4重量%の範囲で使用するのが好ましく、さらに好ましくは、約0.5～3.5重量%の範囲であり、最も好ましくは、約0.5～5重量%の範囲である。また、約23.5～4.4重量%の範囲も最も好ましいことが判明した。

また、同じく電解質成分として使用可能な無機酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、炭酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸、スルファミン酸等を挙げることできる。これらの無機酸は、そのまで使用してもよく、さもなければ無機酸の塩の形で使用してもよい。適當な塩の例として、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アルキルアンモニウム塩等を挙げることができる。このような塩のなかでも、アンモニウム塩を用いるのがより好ましい。さらに、必要に応じて、上記した無機酸の誘導体を使用してもよい。

上記したような無機酸もしくはその塩又は誘導体（以下、「無機酸等」という）は、電解質として単独で使用してもよく、上記したようなカルボン酸等の併用を含めて、2種類以上の無機酸等を任意に組み合わせて使用してもよい。本発明の電解液において使用するこれらの電解質の量は、電解液や最終的に得られるコンデンサに要求される特性、使用する溶媒の種類や組成及び量、使用する電解質の種類等の各種のファクタに応じて、最適な量を適宜決定することができる。これらの無機酸系の電解質は、一般的には、電解液の全量を基準にして約1～20重量%の範囲で使用するのが好ましく、さらに好ましくは、約1～15重量%の範囲であり、最も好ましく

は、約 1 ~ 10 重量% の範囲である。これらの無機系の電解質は、約 1 ~ 5 重量% の範囲で使用するのがとりわけ好適である。

さらに加えて、本発明の実施において電解質として無機酸等を使用すると、電解液の凝固点降下が期待でき、そのため電解液の低温特性のさらなる向上に寄与することができる。また、無機酸等を使用すると、添加剤としてニトロ化合物を使用する場合に、そのニトロ化合物に由来する水素ガス吸収能力を長期間にわたって維持することができる。

また、本発明者らの研究によると、このような無機酸等の電解質を前記したカルボン酸等の電解質に組み合わせて使用すると、それらを単独で使用した場合に比較して、電解コンデンサの寿命を顕著に延長することができる。さらに、従来の電解コンデンサでは、電導度などの問題から、無機酸系の電解質は主に中～高電圧（160 ~ 500 ボルト）のタイプの電解コンデンサに使用されてきたが、本発明のように電解質の組み合せ使用を行った場合、低電圧（160 ボルト未満）のタイプの電解コンデンサにおいても有利に使用することができる。

さらに、有機酸と無機酸を組み合わせて使用するに当って、高導電性のカルボン酸またはその塩、無機酸またはその塩と酸化アルミニウム皮膜 (Al_2O_3) 形成能力及び保護能力の高い有機酸またはその塩、無機酸またはその塩のいずれか一方を組み合わせて使用することも可能であり、これはコンデンサ容量の安定化、低 ESR、低漏れ電流に効果があり、さらに高温寿命特性の向上にも効果がある。

ここで、高導電性の電解質としては、例えば、蟻酸、スルファミン酸、グルタル酸、酒石酸、マレイン酸、コハク酸などがあり、また、酸化アルミニウム皮膜形成能力、修復能力の高い電解質として

は、例えば、アジピン酸、安息香酸、ホウ酸、リン酸、次亜リン酸、亜リン酸などがあり、さらに、酸化アルミニウム皮膜の保護能力の高い電解質としては、例えば、クエン酸、グルコン酸、エチレンジアミン四酢酸などがある。

本発明による電解液は、上記した溶媒及び電解質に加えて、いろいろな添加剤を必要に応じて任意に含有することができる。適当な添加剤の例は、以下に列挙するものに限定されるものではないけれども、

- (1) ニトロ化合物、ニトロソ化合物もしくはその塩又は誘導体、
- (2) キレート形成化合物もしくはその塩又は誘導体、
- (3) 糖類、
- (4) リン化合物またはその誘導体、
- (5) シランカップリング剤、
- (6) 水溶性ポリマー、

などを包含する。これらの添加剤は、単独で使用してもよく、あるいは2種もしくはそれ以上の添加剤を任意に組み合わせて使用してもよい。

以下、それぞれの添加剤について、説明する。

ニトロ化合物、ニトロソ化合物もしくはその塩又は誘導体：

本発明の電解液は、必要に応じて、ニトロ化合物やニトロソ化合物を、単独でもしくは2種以上を組み合わせて、含有することができる。また、これらの化合物は、必要に応じて、それらの塩もしくは誘導体の形で使用してもよい。なお、これらの一連の化合物群を、本発明では特に「ニトロ化合物等」と呼ぶこととする。

本発明の実施に好適なニトロ化合物の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、芳香族ニトロ化合物や脂肪族ニトロ化合物があり、具体的には、例えば、ニトロフェノー

ル、例えばp-ニトロフェノール、ジニトロフェノール、ニトロ安息香酸、例えばp-ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、トリニトロ安息香酸、ニトロアニソール、ニトロアセトフェノン、例えばp-ニトロアセトフェノン、アミノニトロ安息香酸、ニトロサリチル酸、ニトログアニジンなどのニトロ基を有する有機化合物を挙げることができる。

また、本発明の実施に好適なニトロソ化合物の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、芳香族ニトロソ化合物や脂肪族ニトロソ化合物があり、具体的には、例えば、ニトロソ安息香酸、ニトロソナフトール、ニトロソフェノール、クペロンなどのニトロ基を有する有機化合物を挙げることができる。

さらに、上記したようなニトロ化合物やニトロソ化合物は、それらの化合物の塩や誘導体の形で使用してもよい。例えば、適当な塩の例として、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アルキルアンモニウム塩などを挙げることができる。

本発明では、上記したニトロ化合物やニトロソ化合物を電解液中で使用した時にそれらの化合物の置換基の還元反応によって特に顕著な水素ガス吸収効果を得ることができる。この効果は、本発明者らの経験から、それぞれのニトロ化合物等に含まれる置換基が異なるタイミングのニトロ基の還元反応で水素ガス吸収効果を奏すことに大きな要因があるものと理解される。なお、ここで使用するニトロ化合物等は、プリント基板の洗浄に際して使用されるハロゲン化炭化水素、例えばトリクロロエタンなどの作用により素子が腐食せしめられるのを抑制する作用（換言すると、ハロゲン捕捉作用）を併せて有することができる。

上記したニトロ化合物等は、それを本発明の電解液に添加する場

合、その電解液自体に本発明の効果に有効な特定の組成が採用されているので、単独で使用しても満足し得る水素ガス吸収効果、ハロゲン捕捉作用などを奏すことができるけれども、2種もしくはそれ以上のニトロ化合物等を組み合わせて使用したほうがさらに好ましい効果を期待することができる。本発明においては、2種以上のニトロ化合物等を混合して使用することが推奨される。

また、上記したようなニトロ化合物等は、電解液にいろいろな量で添加して使用することができるけれども、通常、電解液の全量を基準にして約0.05～10重量%の範囲で添加して使用するのが好ましい。ニトロ化合物等の添加量が0.05重量%を下回ると、所期の効果をほとんど得ることができず、反対に10重量%を上回っても、所期の効果のさらなる向上を期待することができず、場合によっては他の特性に対して悪影響がでることも考えられる。ニトロ化合物等の添加量は、さらに好ましくは、電解液の全量を基準にして約0.05～5重量%の範囲であり、最も好ましくは、約0.1～5重量%の範囲である。

ニトロ化合物等の使用についてさらに説明すると、電極箔として使用したアルミニウムと水の反応時に発生する水素ガスの吸収は、従来一般的に行われているようにある種のニトロ化合物を単独で使用したのでは、使用する溶媒中の水の含有量が増加するにつれて吸収効果が低下する傾向にあり、また、この吸収効果の低下傾向は、電解液が高温環境下におかれた場合において顕著になる。ところが、このようなニトロ化合物の単独使用に由来して発生する問題は、本発明におけるように2種もしくはそれ以上のニトロ化合物等を組み合わせて使用することにより、解消することができる。実際、本発明の電解液の場合、複数種のニトロ化合物等の使用によって、高温放置下において、従来の単独使用よりもはるかに長期間にわたつ

て、水素ガス吸収能力を維持することができた。

また、水素ガスの吸収における本発明の優れた効果は、一緒に使用する電解質との関係においても確認することができた。従来の電解液では、1種類のニトロ化合物のみをカルボン酸系の電解質だけに、あるいは1種類のニトロ化合物のみを無機酸系の電解質だけに、それぞれ添加する手法が採用されてきた。しかし、溶媒中の水の含有量が多い場合、上記のような手法では満足し得る水素ガス吸収効果を得ることができず、また、カルボン酸系の電解質と無機酸系の電解質が混在するような電解液でも同様であったが、本発明の電解液の場合（1種類のニトロ化合物等のみを使用）、驚くべきことに、このようなカルボン酸系／無機酸系混在電解液においても、従来の単独使用よりもはるかに長期間にわたって、水素ガス吸収能力を維持することができた。

キレート形成化合物もしくはその塩又は誘導体：

本発明の電解液は、必要に応じて、キレート形成化合物、すなわち、キレート化合物を形成可能な化合物、換言すると、キレート試薬、あるいはキレート形成化合物の塩又は誘導体を任意に、単独でもしくは2種以上を組み合わせて、含有することができる。なお、これらの一連のキレート形成化合物群を、本発明では特に「キレート形成化合物等」と呼ぶこととする。

本発明の実施に好適なキレート形成化合物等の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、エチレンジアミン四酢酸（E D T A）、トランスー1，2-ジアミノシクロヘキサン-N，N，N'，N'-四酢酸一水和物（C y D T A）、ジヒドロキシエチルグリシン（D H E G）、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）（E D T P O）、ジエチレントリアミン-N，N，N'，N''，N"-五酢酸（D T P A）、クエン酸、ジ

アミノプロパノール四酢酸（D P T A - O H）、エチレンジアミン二酢酸（E D D A）、エチレンジアミン-N、N' - ビス（メチレンホスホン酸）1／2水和物（E D D P O）、グリコールエーテルジアミン四酢酸（G E D T A）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（E D T A - O H）などを挙げることができる。すなわち、本発明で使用するキレート形成化合物等は、キレートを形成可能な配位座を分子中に有する任意の化合物やその誘導体を包含する。

上記したようなキレート形成化合物等は、電解液にいろいろな量で添加して使用することができるけれども、通常、電解液の全量を基準にして約0.01～5重量%の範囲で添加することが好ましい。キレート形成化合物等は、低インピーダンスコンデンサのアルミニウム（A 1）電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善（溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる）、耐蝕性の向上などの効果をもたらすことができる。キレート形成化合物等の添加量は、さらに好ましくは、電解液の全量を基準にして約0.05～5重量%の範囲であり、最も好ましくは、約0.1～5重量%の範囲である。

糖類：

本発明の電解液は、必要に応じて、糖類を任意に、単独でもしくは2種以上を組み合わせて、含有することができる。本発明の実施に好適な糖類の例としては、単糖類、二糖類、三糖類、多糖類またはそれらの誘導体がある。単糖類の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、ペントース、ヘキソース、トリオース、テトロース、ヘプトースまたはそれらの誘導体がある。また、ペントースまたはヘキソースの例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、マンニット、グルコ-

ス、キシリトール、フルクトース、キシロース、ガラクトース、リボース、マンノース、アラビノース、リキソース、アロース、アルトース、グロース、イドースタロースならびにそれらの誘導体がある。

また、二糖類の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、マルトース、スクロース、ラクトース、セロビオース、ショ糖、アガロビオースならびにそれらの誘導体がある。

さらに、三糖類の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、マルトトリオースならびにそれらの誘導体がある。

さらにまた、多糖類の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、デンプン、グリコーゲン、寒天、マンナンならびにそれらの誘導体がある。

このような糖類は、低インピーダンスコンデンサのA1電極箔の水和反応によるコンデンサの長寿命化、糖類の添加による電解質、例えばカルボン酸の分解や活性化の抑制、電解コンデンサの低温特性の改善（溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる）などの効果をもたらすことができる。

上記したような糖類は、電解液にいろいろな量で添加して使用することができるけれども、通常、電解液の全量を基準にして約0.01～10重量%の範囲で添加することが好ましい。糖類の添加量は、さらに好ましくは、電解液の全量を基準にして約0.05～10重量%の範囲であり、最も好ましくは、約0.05～5重量%の範囲である。

リン化合物またはその誘導体：

本発明の電解液は、必要に応じて、リン化合物またはその誘導体を任意に、単独でもしくは2種以上を組み合わせて、含有することができる。本発明の実施に好適なリン化合物としては、無機リン酸化合物、有機リン酸化合物もしくはそれらの誘導体があり、具体的には、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えば、オルトリン酸尿素、亜リン酸トリメチル、亜リン酸ジエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル等の有機リン酸化合物又は有機リン酸エステル化合物、又はこれらの化合物の誘導体を挙げることができる。有機リン酸エステル化合物又はその誘導体がとりわけ好適である。このようなリン化合物は、上記したキレート形成化合物等と同様な機能を奏すことができる。

上記したようなリン化合物は、電解液にいろいろな量で添加して使用することができるけれども、通常、電解液の全量を基準にして約0.01～5重量%の範囲で添加することが好ましい。リン化合物の添加量は、さらに好ましくは、電解液の全量を基準にして約0.05～5重量%の範囲であり、最も好ましくは、約0.1～5重量%の範囲である。

シランカップリング剤：

本発明の電解液は、必要に応じて、シランカップリング剤を任意に、単独でもしくは2種以上を組み合わせて、含有することができる。本発明の実施に好適なシランカップリング剤の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えば、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン(信越化学工業(株)KBC-1003)、ビニルトリエトキシシラン(同KBE-1003)、ビニルトリメトキシシラン(同KBM-1003)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(同KBM-503)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシ

ラン（同KBM-303）、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（同KBM-403）、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン（同KBE-402）、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン（同KBM-603）、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン（同KBM-602）、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（同KBE-903）、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（同KBM-573）、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（同KBM-803）などを挙げることができる。電解液への溶解性及びカップリング剤自体の保存安定性を考慮すると、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびN-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシランが特に好適である。

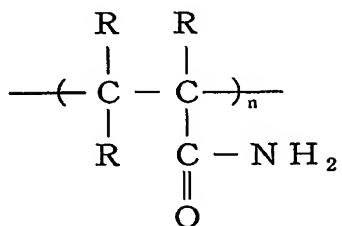
ところで、一般にシランカップリング剤は、 $R-Si(OR')$ ₃で表されるが、水に溶解すると加水分解を起こして $R-Si(OH)$ ₃に変化する。一方、電極箔表面は陽極酸化していない陰極箔でも自然酸化皮膜が形成されており、アルミニウム酸化物は $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ で表される。電極箔とシランカップリング剤が接触するとカップリング剤の-OHとアルミニウム酸化物の-OHとが反応し、脱水して酸化アルミニウムとなり、箔表面に薄い皮膜を形成する。このケイ素化合物皮膜が、箔表面の水和反応を抑制すると考えられる。

上記したようなシランカップリング剤は、電解液にいろいろな量で添加して使用することができるけれども、通常、電解液の全量を基準にして約0.1～5重量%の範囲で添加することが好ましい。シランカップリング剤の添加量は、さらに好ましくは、約0.5～5重量%の範囲である。

水溶性ポリマー：

本発明の電解液は、必要に応じて、水溶性ポリマーを任意に、単独でもしくは2種以上を組み合わせて、含有することができる。水溶性ポリマーは、合成高分子化合物または天然高分子化合物のいずれであってもよい。本発明の実施に好適な合成高分子化合物の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリエチレンオキシドならびにその塩、エステルもしくはその他の誘導体を挙げることができる。また、好適な天然高分子化合物の例としては、ポリアルギン酸、ポリューグルタミル酸などを挙げることができる。

本発明の実施には、水溶性ポリマーとしてポリアクリルアミド又はその誘導体をとりわけ有利に使用することができる。ここで使用されるポリアクリルアミド又はその誘導体は、好ましくは、次のような一般式によって表すことができる。



上式において、Rは、同一もしくは異なっていてもよく、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、例えばメチル基、エチル基などを表し、そしてnは、正の整数であり、好ましくは、約100～2,000,000の分子量を与えるのに必要な整数である。式中のRがすべて水素原子であるのが好ましい。

ポリアクリルアミド又はその誘導体は、水に非常によく溶ける高分子化合物である反面、有機溶媒には一般的に溶けにくい性質を有

している。このポリアクリルアミド又はその誘導体を本発明に従い水からなるかもしくは水ー有機溶媒系の溶媒からなる電解液に添加した場合、今までの研究では全く予想されなかつたことであるが、低温条件下でも良好な周波数特性を維持し、高温条件下でも電解液が安定で、電極金属との反応が長時間にわたって抑制され、よって、特性の経時変化が少なく、長寿命となる。実際、ポリアクリルアミドを添加していない電解液を使用した電解コンデンサの寿命は日々 $1,000 \sim 2,000$ 時間（ 105°C で）であるのに、ポリアクリルアミド又はその誘導体を添加した電解液を使用したコンデンサの場合、その寿命を $3,000$ 時間以上に延長することができる。また、ポリアクリルアミド又はその誘導体を添加した電解液は、低温から高温まで極めて安定したコンデンサ特性を示し、アーレニウスの化学反応における温度加速条件2倍/ 10°C を十分に満足させることができる。

上記したような顕著な効果は、ポリアクリルアミド又はその誘導体が電解液中のイオンを均一に分散させる作用を有することに大きく依存していると考えられる。この作用のため、反応が拡大する時に起こる電解液中のイオンの集中化を阻害でき、よって、高温条件下でも、長時間にわたって電解液の活性抑制と変質抑制を持続させることができる。また、低温条件下では、溶液の凝固温度を低下させて導電性を維持することができる。

ポリアクリルアミド又はその誘導体あるいは他の水溶性ポリマーは、いろいろな分子量で使用することができる。本発明の実施に好適な水溶性ポリマーの分子量は、通常、約 $100 \sim 2,000,000$ の範囲であり、好ましくは、約 $100 \sim 1,000,000$ の範囲である。すなわち、本発明の実施において、ポリアクリルアミド又はその誘導体を含めた各種の水溶性ポリマーは、所望とす

る効果などに応じて、比較的に低分子量のもの（オリゴマー）から高分子量のものまで幅広く使用することができる。例えば、分子量が約144のポリアクリルアミドの二量体やそれよりも高分子量の三量体なども有利に使用することができる。

また、ポリアクリルアミド又はその誘導体あるいは他の水溶性ポリマーの添加量は、所望とする効果などに応じて広く変更することができるというものの、通常、電解液の全量を基準にして約0.05～8重量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、約0.1～5重量%の範囲であり、最も好ましくは、約0.1～2重量%の範囲である。ポリアクリルアミド又はその誘導体あるいは他の水溶性ポリマーの分子量にもよるが、8重量%を上回る、例えば10重量%程度の添加量は、電解液のゲル化を引き起こす恐れがあるので、好ましくない。

本発明の実施において、水溶性ポリマーの典型例であるポリアクリルアミド又はその誘導体（以下、「ポリアクリルアミド等」という）を電解液に含ませる方法は、特に限定されるものではなく、所期の効果が得られる限りにおいていろいろな方法を採用することができる。以下に、好適な方法のいくつかを説明する。

1) ポリアクリルアミド等の直接添加

ポリアクリルアミド等を電解液に直接添加することができる。水一有機溶媒系の溶媒中の水の比率が高いような場合には、固体のポリアクリルアミドを電解液に添加して、攪拌しながら溶解してもよい。

2) ポリアクリルアミド等の水溶液の添加

多くの場合に、ポリアクリルアミド等を予め水に溶解して数%～数十%の水溶液とした後、その水溶液を電解液に添加することができる。この方法は、ポリアクリルアミド等を取り扱う場合の最も容

易でかつ外部汚染や誤差を少なくする方法である。

3) 電解液の粘度に注意してポリアクリルアミド等を添加

ポリアクリルアミド等を電解液に溶解して使用する場合には、ポリアクリルアミド等を添加することによって生じる電解液の粘度に注意する必要がある。本発明の対象としている電解液は低抵抗、すなわち、高導電性の電解液であるので、導電性に関与するイオンの動きが溶液粘度の増大により妨げられることは好ましくない。また、ポリマーを含有した電解液においては、液中の電解質イオンとの相互作用によって、ポリマーの凝集現象（塩析）が生じる場合があるので、電解質とポリマーの溶解濃度には十分に考慮して溶液調製を行う必要がある。これらの理由から、電解液に添加するポリアクリルアミド等の分子量と添加量には、上記したような適正範囲が存在する。

4) 分子量の小さいポリアクリルアミド等の添加

水の比率が比較的に小さい水ー有機溶媒系の溶媒を使用した電解液については、ポリアクリルアミド等の分子量と溶解度の関係から、分子量の小さいポリアクリルアミド等を添加するのが好適である。もちろん、水の比率が大きい水ー有機溶媒系の溶媒を使用した電解液についても、この方法を採用することが可能である。

5) ポリアクリルアミド等のその他の添加方法

ポリアクリルアミド等を、電解液を含浸する前のコンデンサ素子に予め含浸させるか塗布したり、素子を固定する接着剤に分散させてもよい。いずれの方法を採用しても、そのようなコンデンサ素子などと電解液との接触部から、ポリアクリルアミド等が徐々に電解液中に移動（マイグレーション）することが可能である。また、電解液を含浸したコンデンサ素子をポリアクリルアミド等の溶液に含浸するか、さもなければ、そのようなコンデンサ素子に外側からポ

リアクリルアミド等の溶液を塗布することによって、ポリアクリルアミド等を電解液に供給することも可能である。

6) 溶媒の溶解能を変更してポリアクリルアミド等を溶解

ポリアクリルアミド等を電解液に溶解する場合には、複数の溶媒を組み合わせて、その溶媒の溶解能を大きく変更した状態で溶解を行うこともできる。例えば、メタノール／エチレングリコール／水の3成分系の溶媒を使用した電解液がその一例である。

7) 界面活性剤の存在下でポリアクリルアミド等を溶解

ポリアクリルアミド等を電解液に溶解する場合には、界面活性剤（例えば、ドデシル硫酸塩のようなイオン性界面活性剤や、ポリエーテル誘導体のような非イオン性界面活性剤）などを添加すると効果的である。

8) 多分散系のポリアクリルアミド等の添加

分子量分布が広い、すなわち、多分散系のポリアクリルアミド等の添加も効果的である。多分散系のポリアクリルアミド等は、電解液への溶解性が大である。

9) ポリアクリルアミド等のポリマー鎖の切断に依存

電解液に溶解しにくい分子量のポリアクリルアミド等がコンデンサ素子中に予め供給され、さらにこのコンデンサ素子に電解液を含浸してコンデンサを作製する場合、ポリアクリルアミド等は、電解液中に放置されることによって、ポリマー分子鎖が切断され、電解液に溶解されるようになる。この溶解は、電解液の溶媒（水が多いほどポリマー分子鎖は切れやすい）や電解質の種類、周囲温度（周囲温度が高いほどポリマー分子鎖は切れやすい）の影響を受ける。

本発明による電解液は、上記した各種の添加剤に加えて、アルミニウム電解コンデンサあるいはその他の電解コンデンサの分野で常用の添加剤をさらに含有してもよい。適当な常用の添加剤としては

、例えば、ヒドロキシベンジルアルコール、グルコン酸、グルコノラクトン、水溶性シリコーン、高分子電解質などを挙げることができる。

例えば、本発明の電解液は、ヒドロキシベンジルアルコール、例えば2-ヒドロキシベンジルアルコール、L-アーグルタミン酸二酢酸又はその塩等を含有することができる。ヒドロキシベンジルアルコールは、通常、電解液の全量を基準にして約0.01～5重量%の量で添加することができる。ヒドロキシベンジルアルコールは、低インピーダンスコンデンサのA1電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善（溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる）などの効果をもたらすことができる。

また、本発明の電解液は、必要に応じて、グルコン酸やグルコノラクトン等を単独もしくは組み合わせて含有することができる。この種の添加剤は、通常、電解液の全量を基準にして約0.01～5重量%の量で添加することができる。グルコン酸やグルコノラクトンは、それを本発明の電解液に追加的に含ませた場合、電解コンデンサの長寿命化や低温特性の向上、そして優れた水素ガス吸収効果などという本発明の効果に追加して、耐蝕性の向上といった顕著な効果をさらにもたらすことができる。

本発明による電解液は、上記したような各種の成分を任意の順序で混合し、溶解することによって調製することができ、また、基本的には従来の技法をそのままあるいは変更して使用することができる。例えば、有機溶媒と水との混合物である水分濃度が高い溶媒を調製した後、得られた溶媒に電解質及び任意の添加剤を溶解することで簡単に調製することができる。また、水溶性ポリマーとして使用されるポリアクリルアミド等は、上記したように、いろいろな方

法を使用して電解液に導入することが可能であるので、本発明の実施は大きな自由度を有していることになる。

本発明は、もう1つの面において、本発明による上述のような電解液を駆動用に使用し、電解液及び電解液以外のコンデンサ構成要素（本願明細書では、このような構成要素を「コンデンサ素子」と呼ぶ）を含む電解コンデンサにある。本発明の電解コンデンサ、好ましくは、対向して配置されかつそれぞれ誘電体を有する陽極箔及び陰極箔と、それらの中間に介在せしめられたセパレータ（隔離紙）とから形成されたコンデンサ素子と、本発明の電解液とを含んでなるように構成される。

本発明の電解コンデンサは、さらに好ましくは、アルミニウム電解コンデンサである。本発明のアルミニウム電解コンデンサは、例えば上述のような構成要素を任意に組み合わせて、構築することができる。

本発明の電解コンデンサにおいては、本発明の電解液を使用していることから、多くの顕著な効果、例えば、水からなる溶媒かもしくは有機溶媒と水との混合溶媒の使用による低温特性の向上、ポリアクリルアミド又はその誘導体等の水溶性ポリマーの添加による長寿命化、低温域～高温域における安定したコンデンサ特性など、そして特定の電解質の使用による水和反応抑制による長寿命化や低インピーダンス化など、を達成することができる。また、リフロー対応のチップコンデンサとしての特性も充分に具えている。

本発明の電解コンデンサは、広範な温度で実際に使用することができるというものの、電解液が凍結する直前の温度、通常約-40°Cから、電解液の溶質が変化を生じない温度、通常約125°Cまでの温度で使用するのが有利である。電解コンデンサの可使温度は、好ましくは-25～115°Cの範囲であり、さらに好ましくは約一

20～110°Cの範囲である。

本発明のアルミニウム電解コンデンサは、好ましくは、エッチングが施されたアルミニウム箔の表面が陽極酸化された陽極箔と、エッチングが施されたアルミニウム箔から成る陰極箔とを、両者の表面がセパレータを介して対向するように巻回して形成したコンデンサ素子と電解液とがケース内に収容され、かつ前記コンデンサ素子が収容されたケースの開口部が弾性封口体で密封されているように構成される。

第1図は、本発明の電解コンデンサの一例を示した断面図であり、また、第2図は、第1図に示した電解コンデンサのコンデンサ素子を、特に一部を厚さ方向に拡大して示した斜視図である。なお、図示の例は巻回構造を備えた電解コンデンサであるが、本発明の電解コンデンサは、本発明の範囲内においていかなる変更や改良も可能である。例えば、本発明の電解コンデンサは、それを構成している電極箔の両方に酸化膜を有するタイプの電解コンデンサ、表面にコンデンサ特性に有効な作用を及ぼす有機または無機化合物を付したり、シランカップリング剤などの機能性物質を付した電極箔を有するタイプの電解コンデンサであってもよい。また、ここで言うまでもなく、巻回構造以外の電解コンデンサも包含する。

図示の電解コンデンサ10は、アルミニウム電解コンデンサであり、電解液を含浸したコンデンサ素子1を金属製のケース4に収納し、さらにケース4の開口部を封口体3で閉塞した構造を有する。また、金属製のケースに収納されたコンデンサ素子1は、巻き取られたシート状積層体20の形をしている。積層体20は、図示のように、表面全体にアルミニウム酸化膜22を有するアルミニウム箔（陽極）21と、アルミニウム箔（陰極）23と、これらの電極の間に挟まれた第1のセパレータ24と、第2のセパレータ25とか

らなる。第1のセパレータ24と第2のセパレータ25は同一もししくは異なっていてもよい。コンデンサ素子1には電解液が含浸せしめられている。

第1図及び第2図に示す電解コンデンサは、例えば、次のようにして製造することができる。

最初に、高純度アルミニウム箔を原料として使用して、その表面をエッチングして表面積を増加させた後、そのアルミニウム箔の表面を陽極酸化して酸化皮膜を全面的に施した陽極箔と、表面をエッチングして表面積を増加させた状態の陰極箔を作製する。次いで、得られた陽極箔と陰極箔とを対向して配置し、さらにそれらの箔の中間にセパレータを介在させて積層体となし、この積層体を巻き取った構造の素子、すなわち、コンデンサ素子、を作製する。

引き続いて、得られたコンデンサ素子に電解液を含浸し、そして電解液含浸後のコンデンサ素子を金属製のケースに収納し、そしてケースの開口部を封口体で閉塞する。なお、封口体のリード線貫通孔には2本のリード線を挿入し、電解液の漏れがないように完全に密封する。

本発明による電解コンデンサについてさらに説明すると、陽極箔及び陰極箔として用いられるアルミニウム箔は、好ましくは、純度99%以上の高純度のアルミニウム箔である。陽極箔は、好ましくは、アルミニウム箔を電気化学的にエッチング処理した後、陽極酸化して表面に酸化皮膜を形成し、次いで、電極引き出し用リードタブを取り付けて形成することができる。また、陰極箔は、アルミニウム箔にエッチング処理を施した後、電極引き出し用リードタブを取り付けて形成することができる。

上記のようにして形成した陽極箔と陰極箔とを、両者の表面をセパレータを介して対向させつつ巻回すことによって、コンデンサ

素子を得ることができる。コンデンサ素子の作製に使用するセパレータは、好ましくは、天然もしくは合成のセルロース材料から製造することができる。かかるセパレータの例は、特に限定されないといいうものの、天然に産出するセルロース材料、例えばマニラ麻や草木のパルプなどを原料として製造された紙や、合成纖維、例えばレイヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリビニル化合物、アラミド、アクリル、ポリウレタン等の纖維から製造された織布、不織布、シート、フィルムなどがある。また、天然纖維と合成纖維の混抄品、混紡品などの使用も可能である。

また、セパレータは、上記のような纖維状原料を電解液中で可溶のバインダで固着して製造することもできる。換言すると、セパレータは、バインダ、例えば水溶性ポリマーや接着剤を含有することができる。水溶性ポリマーや接着剤を含有させたセパレータを本発明の電解液と組み合わせて使うことによって、電解コンデンサの寿命特性を著しく向上させることができた。バインダは、具体的には、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、接着剤、デンプン、ポリビニルアルコールなどである。

また、セパレータは、低温条件下でも電極箇間をイオン移動できる空間を有することが望ましく、かつその密度が0.5以下であることが望ましい。密度を低下させることによって、電解コンデンサのESRを低下させるだけではなく、電解液量を多く保持できるので寿命特性を向上させることができる。セパレータの密度は、さらに好ましくは0.4以下であり、さらに好ましくは0.35以下であり、最も好ましくは0.3以下である。セパレータの密度が0.35以下である場合、低温でのESR変化を小さくすることができるという面でも特に有効である。

コンデンサ素子を収納するケースは、従来一般的に使用されてい

るアルミニウム製のケースであってもよいけれども、より強度にすぐれた金属材料から作製するのが好ましい。適當なケース材料としては、例えば、純度99.0%以上の非熱処理アルミニウム、例えば、非熱処理アルミニウム1100、H22材(1000系)、あるいはアルミニウム合金、特にマンガン(Mn)及び(又は)マグネシウム(Mg)を含むアルミニウム合金、例えば、アルミニウム合金3003、O材又はH22材(3000系)又は3004、O材、を挙げることができる。

本発明の電解コンデンサにおいて用いられる封口体は、その材料の硬度が高くかつ適度のゴム弾性を有し、電解液不透過性であり、そして封口体としての気密性が良好である限り、いろいろな常用の材料から形成することができる。適當な封口体材料としては、例えば、天然ゴム(NR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、エチレン・プロピレンターポリマー(EPT)、イソブチレン・イソブレンゴム(IIR)等の弾性ゴムを挙げることができる。また、気密性が高く、電解液が蒸気として透過してしまうようなことがないので、イソブチレン・イソブレンゴム(IIR)を使用することも好ましい。特に、より優れた耐熱性を有するIIR、例えば、イオウ加硫IIR、キノイド加硫IIR、樹脂加硫IIR、過酸化物加硫IIR等を使用することがさらに好ましい。これらの封口体を使用することで、高いガスバリア特性(気密性)と高硬度特性による封止強度とを同時に達成することができる。

また、本発明の実施に当たっては、上記したような封口体材料に代えて、気密性があり強度も十分に高い樹脂材料板(例えば、PTFE板などのようなフッ素樹脂板)と弾性ゴムを貼り合わせたハイブリッド材料も有利に使用することができる。

さらに、外部接続端子あるいは外部電極端子として使用され、封

口体のリード線貫通孔に挿入されるリード線は、鉄、銅、錫、鉛、銀、金、亜鉛、ビスマス、タングステン、ニッケル、チタン、クロムなどのいろいろな金属材料から形成することができる。コンデンサのESRを下げる目的などから、リード線を銅、銀、鉄、金などの高導電性金属材料から形成するのが有利であり、銅線または銀線から形成するのがとりわけ有利である。

実施例

下記の実施例は、本発明をさらに説明するためのものである。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

巻回構造のアルミニウム電解コンデンサを常用の技法に従い、下記の手順に従って製造した。

まず、高純度のアルミニウム箔を電気化学的にエッチング処理し、表面に酸化皮膜を形成した。次いで、アルミニウム箔に電極引出し用リードタブを取り付けてアルミニウム陽極箔を作製した。ここで使用したリードタブは、アルミニウム箔との接続部がアルミニウム材からなり、外部端子は銅材であった。その後、別のアルミニウム箔にもまた電気化学的にエッチング処理を施し、上記と同様の構成の電極引出し用リードタブを取り付けてアルミニウム陰極箔を作製した。続いて、陽極箔と陰極箔間に天然繊維製のセパレータを挟んで巻回することにより、コンデンサ素子を作製した。

次いで、このコンデンサ素子に、下記の第1表に組成を示した電解液を含浸し、電極引出し用リードタブがケースの外に出るようにして有底アルミニウムケースに収容した。このケースの開口を弾性封口体で密封して、巻回構造の電解コンデンサ（10WV-470μF）を作製した。封口体には、イソブチレン・イソプレンゴム（

I I R) を使用した。

実施例 2 ~ 28

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返してアルミニウム電解コンデンサを作製したが、本例の場合、使用する電解液の組成を下記の第 1 表に記載のように変更した。

比較例 1 ~ 7

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返してアルミニウム電解コンデンサを作製したが、本例の場合、比較のため、使用する電解液の組成を下記の第 2 表に記載のように変更した。

第1表

例	成 分	重量%
実施例 1	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム リン酸 クエン酸アンモニウム ニトロフェノール S. R. 30 = 56.2	35 53 10 0.5 0.1 1.4 100
実施例 2	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸 ボロジサリチル酸アンモニウム ニトロ安息香酸 ジエチレントリアミン5酢酸 グルコノラクトン S. R. 30 = 26.7	81 9 4 1 2 1 1 0.5 0.5 100
実施例 3	水 アジピン酸アンモニウム リン酸 クエン酸アンモニウム ジニトロフェノール グルコノラクトン エチレンジアミン4酢酸 S. R. 30 = 34.1	95 3 1 0.1 0.7 0.1 0.1 100
実施例 4	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム リン酸2水素アンモニウム クエン酸 ジニトロ安息香酸 エチレンジアミン2酢酸 S. R. 30 = 26.2	49.2 32.8 14.4 1.1 0.4 1.3 0.8 100
実施例 5	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム ホウ酸アンモニウム リン酸2水素アンモニウム クエン酸 ニトロ安息香酸 フルクトース S. R. 30 = 61.6	27.6 48.9 15.1 4 2 0.7 1 0.7 100

第1表(続き)

例	成 分	重量%
実施例 6	水	55
	エチレングリコール	14
	アジピン酸アンモニウム	5
	グルタル酸アンモニウム	20
	リン酸アンモニウム	2
	クエン酸	0.7
	m-ニトロアセトフェノン	0.1
	ジエチレントリアミン 5 酢酸	1.3
	ニトロフェノール	1.9
	S.R. 30 = 11.1	100
実施例 7	水	64
	エチレングリコール	11
	アジピン酸アンモニウム	15
	スルファミン酸アンモニウム	3
	次亜リン酸アンモニウム	2
	クエン酸アンモニウム	1
	ニトロアニソール	2
	ジヒドロキシエチルグリシン	1
	ポリアクリルアミド(分子量 = 2,000)	1
	S.R. 30 = 12.5	100
実施例 8	水	98.4
	アジピン酸アンモニウム	1
	蟻酸アンモニウム	0.3
	リン酸	0.1
	p-ニトロ安息香酸	0.1
	エチレンジアミン 4 酢酸	0.1
S.R. 30 = 60.7	100	
実施例 9	水	26.5
	エチレングリコール	52
	アジピン酸アンモニウム	20
	p-ニトロフェノール	1.5
	S.R. 30 = 45.2	100
実施例 10	水	53
	エチレングリコール	7
	アジピン酸アンモニウム	25
	ホウ酸アンモニウム	11
	リン酸	1
	クエン酸アンモニウム	0.5
	ニトロ安息香酸	1
	エチレンジアミン 4 酢酸	0.3
	グルコノラクトン	0.2
	ポリアクリルアミド(分子量 = 200,000)	1
S.R. 30 = 11.2	100	

第1表(続き)

例	成 分	重量%
実施例11	水 スルファミン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸 p-ニトロ安息香酸	57.0 28.0 13.0 1.0 1.0
	S. R. 30 = 4.0	100
実施例12	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム グルコン酸アンモニウム リン酸2水素アンモニウム クエン酸 ニトロフェノール ジエチレントリアミン5酢酸 N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピル ポリアクリルアミド(分子量=100,000)	56 15 10 13 1 0.5 1 0.3 0.2 3
	S. R. 30 = 12.1	100
実施例13	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム ホウ酸アンモニウム グルコン酸アンモニウム リン酸2水素アンモニウム クエン酸 ニトロフェノール m-ニトロアセトフェノン マンニット ポリアクリルアミド(分子量=10,000)	35 30 18 8 4 2 0.4 0.7 0.7 0.2 1
	S. R. 30 = 36.5	100
実施例14	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム リン酸アンモニウム クエン酸 ニトロフェノール エチレンジアミン4酢酸 グルコノラクトン ポリアクリルアミド(分子量=200,000)	90 5 2.5 0.5 0.3 0.5 0.3 0.1 0.9
	S. R. 30 = 50	100
実施例15	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム リン酸アンモニウム クエン酸アンモニウム ニトロ安息香酸 ジエチレントリアミン5酢酸 キシロース ポリアクリルアミド(分子量=2,000)	40 40 17 1 0.5 0.5 0.1 0.1 0.8
	S. R. 30 = 33.0	100

第1表（続き）

例	成 分	重量%
実施例16	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム リン酸 クエン酸アンモニウム ニトロフェノール エチレンジアミン4酢酸 グルコノラクトン	61.3 14.4 20.4 1.5 0.2 1.1 0.8 0.3
	S. R. 30 = 13.8	100
実施例17	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸 クエン酸アンモニウム ニトロ安息香酸 ジエチレントリアミン5酢酸 エチレンジアミン4酢酸	62.1 13.6 6.8 13.6 1.5 0.2 1.1 0.8 0.3
	S. R. 30 = 8.9	100
実施例18	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸 クエン酸アンモニウム ニトロ安息香酸 エチレンジアミン4酢酸 マンニット	65.6 12.5 11.7 6.2 1.6 0.2 1.2 0.8 0.3
	S. R. 30 = 10.2	100
実施例19	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸2水素アンモニウム クエン酸 n-ニトロアセトフェノン エチレンジアミン2酢酸 グルコノラクトン	60.2 9.8 10.5 5.6 11.9 0.1 1.0 0.7 0.1
	S. R. 30 = 13.7	100
実施例20	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸2水素アンモニウム クエン酸 ニトロ安息香酸 エチレンジアミン2酢酸	69.1 9.4 6.3 11.8 1.2 0.2 1.3 0.8
	S. R. 30 = 7.2	100

第1表（続き）

例	成 分	重量 %
実施例21	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸アンモニウム クエン酸 ニトロフェノール ジエチレントリアミン5酢酸 ニトロ安息香酸 S. R. 30 = 8.3	69.6 7.7 10.0 9.3 1.2 0.2 0.1 0.8 1.2 100
実施例22	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム リン酸 クエン酸アンモニウム ニトロフェノール エチレンジアミン4酢酸 次亜リン酸 亜リン酸トリメチル S. R. 30 = 9.9	68.4 6.8 20.3 1.5 0.7 1.1 0.8 0.3 0.2 100
実施例23	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸アンモニウム クエン酸 ニトロ安息香酸 ジエチレントリアミン5酢酸 ジニトロソ安息香酸 ポリアクリルアミド(分子量=2,000) S. R. 30 = 11.1	67.5 5.1 8.0 15.9 1.2 0.1 1.1 0.7 0.3 0.7 100
実施例24	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸 クエン酸アンモニウム ニトロ安息香酸 エチレンジアミン4酢酸 ポリアクリルアミド(分子量=200,000) S. R. 30 = 5.3	68.6 3.6 8.0 15.9 1.1 0.1 1.1 0.9 0.7 100
実施例25	水 エチレングリコール アジピン酸アンモニウム 蟻酸アンモニウム リン酸2水素アンモニウム クエン酸 ジニトロフェノール エチレンジアミン2酢酸 グルコノラクトン ポリアクリルアミド(分子量=200,000) S. R. 30 = 6.2	66.6 2.1 10.3 17.2 1.2 0.1 1.0 0.7 0.1 0.7 100

第1表(続き)

例	成 分	重量%
実施例26	水	71.0
	エチレングリコール	0.7
	アジピン酸アンモニウム	4.8
	蟻酸アンモニウム	4.8
	スルファミン酸アンモニウム	14.8
	リン酸2水素アンモニウム	1.2
	クエン酸	0.1
	ニトロフェノール	1.1
	エチレンジアミン4酢酸	0.7
	グルコノラクトン	0.1
ポリアクリルアミド(分子量=10,000)	0.7	
S. R. 30=4.6	100	
実施例27	水	72.3
	アジピン酸アンモニウム	5.3
	蟻酸アンモニウム	7.9
	スルファミン酸アンモニウム	10.7
	リン酸アンモニウム	1.2
	クエン酸	0.1
	ニトロフェノール	1.1
	エチレンジアミン4酢酸	0.7
	マンニット	0.1
	ポリアクリルアミド(分子量=2,000)	0.7
S. R. 30=4.5	100	
実施例28	水	88.6
	アジピン酸アンモニウム	7.0
	リン酸アンモニウム	1.0
	クエン酸	0.3
	ニトロフェノール	1.8
	エチレンジアミン4酢酸	0.9
	グルコノラクトン	0.1
S. R. 30=20.0	100	

第2表

例	成 分	重量%
比較例 1	水	49.3
	アジピン酸アンモニウム	0.5
	蟻酸アンモニウム	49.3
	次亜リン酸	0.5
	ニトロ安息香酸	0.5
	溶解せず	100
比較例 2	水	27.5
	エチレングリコール	27.5
	蟻酸アンモニウム	44.1
	次亜リン酸	0.3
	ニトロフェノール	0.6
	溶解せず	100
比較例 3	水	16.5
	エチレングリコール	38.5
	蟻酸アンモニウム	44.0
	アジピン酸アンモニウム	0.2
	ニトロ安息香酸	0.6
	ホウ酸アンモニウム	0.1
比較例 4	エチレンジアミン 4 酢酸	0.2
	溶解せず	100
	水	9.7
	エチレングリコール	80.6
	アジピン酸アンモニウム	8.9
	p-ニトロフェノール	0.8
比較例 5	S. R. 30 = 190.0	100
	水	9.4
	エチレングリコール	78.7
	蟻酸アンモニウム	5.5
	アジピン酸アンモニウム	5.5
	エチレンジアミン 4 酢酸	0.8
比較例 6	S. R. 30 = 103.0	100
	水	12.3
	エチレングリコール	76.9
	アジピン酸アンモニウム	10.0
	次亜リン酸	0.8
	S. R. 30 = 150.0	100
比較例 7	水	54.0
	蟻酸アンモニウム	44.5
	アジピン酸アンモニウム	1.0
	p-ニトロフェノール	0.5
	S. R. 30 = 3.6	100

試験例 1

前記実施例 1 ~ 28 及び比較例 4 ~ 7 のそれぞれにおいて作製したアルミニウム電解コンデンサについて、次のような測定を実施した。なお、比較例 1 ~ 3 の場合、電解液に不具合（溶解せず）があったため、試験に供することができなかった。

(1) 比抵抗の測定

各例で調製した電解液の 30 °C における比抵抗 (S. R. 30 ; Ω · cm) を測定したところ、下記の第 3 表に記載のような測定値が得られた。なお、S. R. 30 値は、上記の第 1 表及び第 2 表にも記載してある。

(2) 寿命特性の評価

各例で作製したアルミニウム電解コンデンサの寿命特性を評価するため、容量、 $\tan \delta$ 及び漏れ電流 (L. C. ; 定格電圧 10 V を印加して 1 分後の電流値) のそれぞれについて、初期特性（コンデンサの作製直後の特性値）と、負荷試験（105 °C で定格電圧 10 V を印加して 500 時間放置）後の特性値の測定及び外観の観察を室温（25 °C）で行った。なお、容量及び $\tan \delta$ はそれぞれ周波数：120 Hz で測定した。下記の第 3 表に記載のような測定値が得られた。

第3表

100WV-470 μ F

例	比抵抗 30°C [Ω·cm]	初期値			105°C 500時間後			
		容量 [μ F]	$\tan \delta$ [%]	漏れ 電流 [μ A]	容量 [μ F]	$\tan \delta$ [%]	漏れ 電流 [μ A]	外観
比較例 4	190	474	8.9	5.6	431	9.2	2.3	異常なし
比較例 5	103	476	5.9	5.1	438	6.5	2.4	異常なし
比較例 6	150	475	7.5	5.4	432	7.9	2.5	異常なし
比較例 7	3.6	476	2.4	6.2	48時間までに全数特性異常、弁作動			
実施例 1	56.2	474	4.2	5.7	417	4.5	2.3	異常なし
実施例 2	26.7	474	3.2	5.5	417	3.5	2.2	異常なし
実施例 3	34.1	475	3.4	5.4	418	3.7	2.2	異常なし
実施例 4	26.2	475	3.2	5.8	418	3.6	2.1	異常なし
実施例 5	61.6	476	4.4	5.8	419	4.6	2.2	異常なし
実施例 6	11.1	477	2.6	5.6	420	3.0	2.2	異常なし
実施例 7	12.5	475	2.7	5.5	418	3.2	2.2	異常なし
実施例 8	60.7	478	4.4	5.7	421	4.8	2.2	異常なし
実施例 9	45.2	476	3.8	5.6	419	4.2	2.2	異常なし
実施例 10	11.2	478	2.6	5.5	421	3.3	2.4	異常なし

第3表（続き）

100WV-470 μ F

例	比抵抗 30°C [Ω・cm]	初期値			105°C 500時間後			
		容量 [μ F]	$\tan \delta$ [%]	漏れ 電流 [μ A]	容量 [μ F]	$\tan \delta$ [%]	漏れ 電流 [μ A]	外観
実施例11	129	478	2.4	5.9	421	2.9	2.5	異常なし
実施例12	12.1	479	2.7	6	422	3.4	2.6	異常なし
実施例13	36.5	477	3.5	5.8	420	4.1	2.4	異常なし
実施例14	31.3	475	3.3	5.5	418	3.7	2.2	異常なし
実施例15	33.0	478	3.4	5.7	421	3.7	2.7	異常なし
実施例16	13.8	477	2.7	5.7	420	3.3	2.3	異常なし
実施例17	8.9	475	2.6	5.9	418	3.4	2.2	異常なし
実施例18	10.2	475	2.6	5.9	418	3.3	2.2	異常なし
実施例19	13.7	478	2.7	5.9	421	3.4	2.1	異常なし
実施例20	7.2	476	2.5	5.8	419	3.1	2.2	異常なし
実施例21	8.3	477	2.5	5.7	420	3.2	2.2	異常なし
実施例22	9.9	477	2.6	5.5	420	3.3	2.2	異常なし
実施例23	11.0	477	2.6	5.7	420	3.3	2.2	異常なし
実施例24	5.3	476	2.4	5.6	419	3.0	2.2	異常なし
実施例25	6.2	475	2.5	5.8	418	3.2	2.4	異常なし
実施例26	4.6	478	2.4	5.9	421	3.0	2.5	異常なし
実施例27	4.5	475	2.4	6	418	3.1	2.6	異常なし
実施例28	20	477	2.9	5.8	420	3.7	2.4	異常なし

上記した第3表に記載の試験結果から理解されるように、実施例1～28のそれぞれにおいて、比較例4～7に比較して優れて良好な特性を具えたアルミニウム電解コンデンサを作製することができた。

試験例2

前記比較例4～6ならびに前記実施例4、17、24及び27のそれぞれにおいて作製したアルミニウム電解コンデンサについて、

異なる温度（-25°C、-10°C、0°C、20°C、55°C、85°C及び105°C）でESR（mΩ、100kHzで）を測定したところ、第3図にプロットしたようなグラフが得られた。

第3図の、温度とESR値の関係をプロットしたグラフからわかるように、比較例4～6に比べて、本発明の電解液を使用した電解コンデンサである実施例4、17、24及び27は、100kHzでのESR値が小さく抑えられている。さらに、実施例4、17、24及び27の電解コンデンサは、凍結付近の温度である-25°Cにおいて若干ESR比が大きくなっているけれども、-10°Cから105°CにおいてはESR比の変化がほとんど認められない。このことは、本発明の電解液を用いた電解コンデンサが105°Cから-25°Cにおいて非常に良好な低温特性を発揮することを示している。

比較例8及び9、実施例29～31

前記実施例1に記載の手法を繰り返してアルミニウム電解コンデンサを作製しが、本例の場合、使用する封口体及びケースがコンデンサの寿命特性にいかに影響するかを評価するため、下記の第4表に記載するように、封口体及びケースを変更した。

実施例21の電解液を使用した比較例8では、封口体として樹脂加硫IIR製封口体を使用し、かつケースとして従来のアルミニウム製ケースを使用した。

実施例21の電解液を使用した比較例9では、封口体としてEPT製封口体を使用し、かつケースとして従来のアルミニウム製ケースを使用した。

実施例21の電解液を使用した実施例29では、封口体として樹脂加硫IIR製封口体を使用し、かつケースとして非熱処理アルミニウム製のケースを使用した。

実施例 21 の電解液を使用した実施例 30 では、封口体として樹脂加硫 IIR 製封口体を使用し、かつケースとしてアルミニウム合金製のケースを使用した。

実施例 21 の電解液を使用した実施例 31 では、封口体として過酸化物加硫 IIR 製封口体を使用し、かつケースとしてアルミニウム合金製のケースを使用した。

各例で作製したアルミニウム電解コンデンサについて、前記試験例 1 に記載のようにして寿命特性を測定したところ、下記の第 4 表に記載の測定結果が得られた。

第 4 表

10MV-1000 μ F

例	電解液 (例)	ケース材料 封口体	初期値			105°C 500時間後			
			容量 [μ F]	tan δ [%]	漏れ 電流 [μ A]	容量 [μ F]	tan δ [%]	漏れ 電流 [μ A]	
比較例 8	実施例 21	従来のアルミニウム ケース 樹脂加硫 IIR	1014	2.7	6.1	507	29.5	46.7	
比較例 9	実施例 21	従来のアルミニウム ケース EPTゴム	1008	2.7	5.6	ガス発生により 500 時間まで に全数防爆弁作動			
実施例 29	実施例 21	非熱処理アルミ ニウム (H22材) 樹脂加硫 IIR	1044	2.5	7.8	919	3.1	3.3	
実施例 30	実施例 21	アルミニウム合金 (3003系 H22 材) 樹脂加硫 IIR	1036	2.4	7.3	912	3.1	3.1	
実施例 31	実施例 21	アルミニウム合金 (3004系 H22 材) 過酸化物 加硫 IIR	1028	2.3	7.1	905	3.0	3.2	

上記第4表の測定結果からわかるように、本発明の電解液に従来のアルミニウム製ケースとEPTゴムを併用した比較例9の電解コンデンサは、105°Cで500時間に達するまでに全数防爆弁が作動し、使用不能となった。これに対して、本発明の電解液を使用し、金属ケースとして、非熱処理アルミニウムケースまたはアルミニウム合金ケースを使用し、封口体として樹脂加硫または過酸化物加硫のブチルゴムを用いた実施例29～31の電解コンデンサは、105°Cで500時間まで良好な寿命特性を示した。このことから、金属ケースとして非熱処理アルミニウムケースまたはアルミニウム合金ケースを用い、封口体として樹脂加硫または過酸化物加硫のブチルゴムを用いることによって、電解コンデンサの寿命特性が更に改善されることがわかる。

比較例10及び実施例32

前記実施例1に記載の手法を繰り返してアルミニウム電解コンデンサを作製したが、本例の場合、使用するセパレータがコンデンサの寿命特性にいかに影響するかを評価するため、下記の第5表に記載するように、実施例28の電解液を使用した比較例10では、セパレータとして従来の天然纖維製セパレータ（ポリアクリルアミドなどの可溶性バインダを含まず）を使用し、かつ実施例28の電解液を使用した実施例32では、セパレータとして、ポリアクリルアミドバインダ入り天然纖維製セパレータを使用した。

それぞれの例で作製したアルミニウム電解コンデンサについて、放置時間を500時間から1000時間に延長した違いを除いて前記試験例1に記載の手法に従って寿命特性を測定したところ、下記の第5表に記載の測定結果が得られた。

第5表

10MV-1000 μ F

例	電解液 (例)	セパレータ	初期値				105°C 1000時間後			
			容量 [μ F]	$\tan \delta$ [%]	漏れ 電流 [μ A]	E.S.R. 100KHz [mΩ]	容量 [μ F]	$\tan \delta$ [%]	漏れ 電流 [μ A]	E.S.R. 100KHz [mΩ]
比較例 10	実施例 28	従来のセ パレータ	1035	3.4	6.1	16	882	5.6	2.0	30
実施例 32	実施例 28	ポリアクリル アミド バインダ入りセ パレータ	1038	3.4	5.9	16	884	4.0	2.1	16

上記第5表の測定結果からわかるように、同じ本発明の電解液を使用した場合でも、併用するセパレータの種類を変更することでもって、寿命特性をさらに改善することができる。

比較例11及び実施例33～36

前記実施例1に記載の手法を繰り返してアルミニウム電解コンデンサを作製したが、本例の場合、使用するセパレータの密度 (g / cm³) がコンデンサのE S R 値にいかに影響するかを評価するため、実施例24の電解液を共通して使用するとともに、下記の第6表に記載するように、

比較例11では密度0.6 g / cm³のセパレータを使用し、
実施例33では密度0.5 g / cm³のセパレータを使用し、
実施例34では密度0.4 g / cm³のセパレータを使用し、
実施例35では密度0.35 g / cm³のセパレータを使用し、
また、

実施例36では密度0.3 g / cm³のセパレータを使用した。
なお、本例で使用したセパレータの素材は、いずれも天然纖維である。

各例で作製したアルミニウム電解コンデンサについて、異なる温

度（-25°C、-10°C、0°C、20°C、55°C、85°C及び105°C）でESR（mΩ、100kHzで）を測定したところ、下記の第6表に記載のESR値が得られた。なお、第4図は、それぞれのアルミニウム電解コンデンサについて、温度とESR値の関係をプロットしたグラフである。

第6表

例	セパレータ の密度 (g/cm ³)	温度(°C)						
		105	85	55	20	0	-10	-25
比較例11	0.6	30.0	28.8	27.96	28.56	31.8	52.7	150.2
実施例33	0.5	26.3	25.2	24.5	25.0	27.8	40.3	95.2
実施例34	0.4	25.0	24.0	23.3	23.8	26.5	34.7	72.9
実施例35	0.35	23.5	22.5	21.8	22.3	24.5	29.8	55.9
実施例36	0.3	22.5	21.5	20.8	21.3	23.0	25.5	48.5

ESR値：単位mΩ

第4図からわかるように、セパレータの密度が0.6g/cm³である比較例11は、0°C以下のESR変化が大きい。それに比べて、セパレータの密度が0.5g/cm³以下の実施例33～36は、0°C以下の低温においてもESR変化は小さく、低温特性は非常に良好であった。また密度が0.4g/cm³以下のセパレータを用いた場合には、低温におけるESR変化が小さく、さらに良好な低温特性を示した。これは、セパレータの密度が大きい、つまり空隙が狭くなることによって、電極箇間を移動するイオンの動きが制限されることによると思われる。密度が0.5g/cm³以下であれば、低温でもイオンの移動ができる空間が確保され、ESR変化が抑えられる。従って、密度0.5g/cm³以下のセパレータを本発明の電解液と組み合せることによって、105°Cから-25°Cにおいて非常に良好な低温特性を発揮する電解コンデンサを得

ることができる。

産業上の利用の可能性

以上に詳細に説明したように、本発明による電解液を使用すると、電解液の比抵抗を低下させることができるので、コンデンサの等価直列抵抗（E S R）を顕著に低下させることができ、よって、ノイズ除去能力が高く、充放電時の効率も高い電子部品として理想的な特性もった電解コンデンサを実現することができる。

また、比抵抗が低い水系の電解液は、通常、水の濃度が 100 % に近づくと低温で凍結するものであるが、本発明の電解液は、凍結直前までの温度において安定であり、非常に良好な電気特性を示し、E S R もほとんど変化しない。すなわち、本発明によると、低温域から高温域までの広い温度範囲において電気特性が非常に良好かつ安定であり、かつ E S R 等がほとんど変動しない電解コンデンサを実現することができる。

さらに、本発明によると、溶質である電解質の濃度の総量を調整することができるので、電極箔との著しい反応を抑制し、高温で安定な長寿命の電解コンデンサを実現することができる。

さらに、高い蒸気圧がある水系の電解液は例えば 105 °C のような高温条件下でケースが膨れ、防爆弁が働き電解液が外部に漏れるという不具合が生じるけれども、本発明の電解液を使用した場合には、コンデンサ素子を収納したケースに高強度を付与しているので、ケースの膨れや液漏れを生じることのない電解コンデンサを実現することができる。

さらにもた、本発明の電解液を使用した場合には、高いガスバリア性（気密性）と優れた封止強度を有し、しかも高温での寿命特性も、有機溶媒の濃度が高い従来の電解液を使用したものと同様に良

好な電解コンデンサを実現することができる。

さらにまた、本発明の電解液は水の濃度も非常に高くすることができるので、弁作動などの不具合によって電解コンデンサから漏れ出した場合にも引火することのない、難燃性が高く、安全で安価な電解コンデンサを実現できる。

すなわち、本発明による電解液は、電解コンデンサ駆動用として広く使用することができる。また、本発明の電解コンデンサは、電気部品の一つとして、各種の電気・電子製品において広く使用することができる。本発明の電解コンデンサは、主として電源回路用や、ディジタル回路のノイズフィルター用に広く使用することができる。本発明の電解コンデンサは、電解液が凍結する直前の低温域から高温域まで、広い温度範囲にわたって有利に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 溶媒及び溶質を含む電解液において、前記溶媒の 20 ~ 100 重量% が水で構成され、かつ総溶質濃度が 1.5 ~ 4.4 重量% であることを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液。
2. 前記電解液が、カルボン酸またはその塩及び無機酸またはその塩から選択される少なくとも 1 種の溶質を含み、さらに、ニトロ化合物、ニトロソ化合物またはその塩、キレート形成化合物またはその塩、糖類、リン酸化合物またはその誘導体、水溶性ポリマー及びシランカップリング剤の中から選択される少なくとも 1 種以上の化合物を単独もしくは組み合わせて含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。
3. 前記溶媒の水が、75 重量% を超えて 100 重量% までであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。
4. 前記溶媒の水が、80 重量% を超えて 100 重量% までであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。
5. 前記溶媒の水が、90 重量% を超えて 100 重量% までであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。
6. 前記電解液の 30 °C における比抵抗が 65 Ω · cm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。
7. 前記溶媒が水と少なくとも 1 種の有機溶媒からなり、前記有機溶媒が、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール及びブチルアルコールを含む一価のアルコール、エチレングリ

コール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを含む二価のアルコール及びグリセリンを含む三価のアルコールからなるプロトン系有機溶媒の群、及び γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート及びスルホランからなる非プロトン系溶媒の群から選ばれることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

8. 前記総溶質濃度が23.5～44重量%であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

9. 前記総溶質濃度が1.5～5重量%であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

10. 前記カルボン酸またはその塩が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、サリチル酸、ボロジサリチル酸、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、蔥酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバチン酸、クエン酸及びオキシ酪酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩からなる群から選ばれ、かつ前記電解液の全量を基準にして0.5～44重量%の量で含まれることを特徴とする請求項2～9のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

11. 前記無機酸またはその塩が、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸、ホウ酸及びスルファミン酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩からなる群から選ばれ、かつ前記電解液の全量を基準にして1～20重量%の量で含まれることを特徴とする請求項2～10のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

12. 前記水溶性ポリマーが、100～2,000,000の分子量を有する合成高分子または天然高分子であることを特徴とする請求項2～9のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

13. 前記合成高分子が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドポリビニルアルコール及びポリエチレンオキシドならびにその塩、エステルもしくは誘導体からなる群から選ばれ、かつ前記天然高分子が、ポリアルギン酸またはポリγ-グルタミル酸であることを特徴とする請求項10に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

14. 前記ニトロ化合物が、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、トリニトロ安息香酸、ニトロアニソール、ニトロアセトフェノン、アミノニトロ安息香酸、ニトロサリチル酸及びニトログアニジンならびにその塩もしくは誘導体からなる群から選ばれ、かつ前記ニトロソ化合物が、ニトロソ安息香酸、ニトロソナフトール、ニトロソフェノール及びクペロンならびにその塩もしくは誘導体からなる群から選ばれることを特徴とする請求項2～13のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

15. 前記ニトロ化合物及び（又は）ニトロソ化合物が、前記電解液の全量を基準にして0.05～1.0重量%の量で含まれることを特徴とする請求項14に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

16. 前記キレート形成化合物が、エチレンジアミン四酢酸、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン-N,N,N',N'-四酢酸一水和物、ジヒドロキシエチルグリシン、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミン-N,N',N'',N'''-五酢酸、クエン酸、ジアミノプロパノール

四酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ビス(メチレンホスホン酸)1/2水和物、グリコールエーテルジアミン四酢酸及びヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸からなる群から選ばれることを特徴とする請求項2~15のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

17. 前記キレート形成化合物が、前記電解液の全量を基準にして0.01~5重量%の量で含まれることを特徴とする請求項16に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

18. 前記糖類が、単糖類、二糖類、三糖類、多糖類またはそれらの誘導体からなる群から選ばれることを特徴とする請求項2~17のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

19. 前記糖類が、前記電解液の全量を基準にして0.01~10重量%の量で含まれることを特徴とする請求項18に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

20. 誘電体を有する一对の電極箔と、それらの電極箔を互いに隔離したセパレータと、前記電極箔間に介在せしめられた電解液とを含むコンデンサ素子をケースに収納し、封口体で封止した電解コンデンサにおいて、請求項1~19のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液を含んでなることを特徴とする電解コンデンサ。

21. 前記コンデンサのセパレータが、低温条件下でも電極箔間をイオンが移動できる空間を有し、かつその密度が0.5以下であることを特徴とする請求項20に記載の電解コンデンサ。

22. 前記セパレータが、電解液中で可溶のバインダで固着した纖維を含むことを特徴とする請求項20または21に記載の電解コンデンサ。

23. 前記ケースが、純度99.0%以上の非熱処理アルミニウ

ムからなることを特徴とする請求項 20～22 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

24. 前記ケースが、マンガン及び（又は）マグネシウムを含むアルミニウム合金からなることを特徴とする請求項 20～22 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

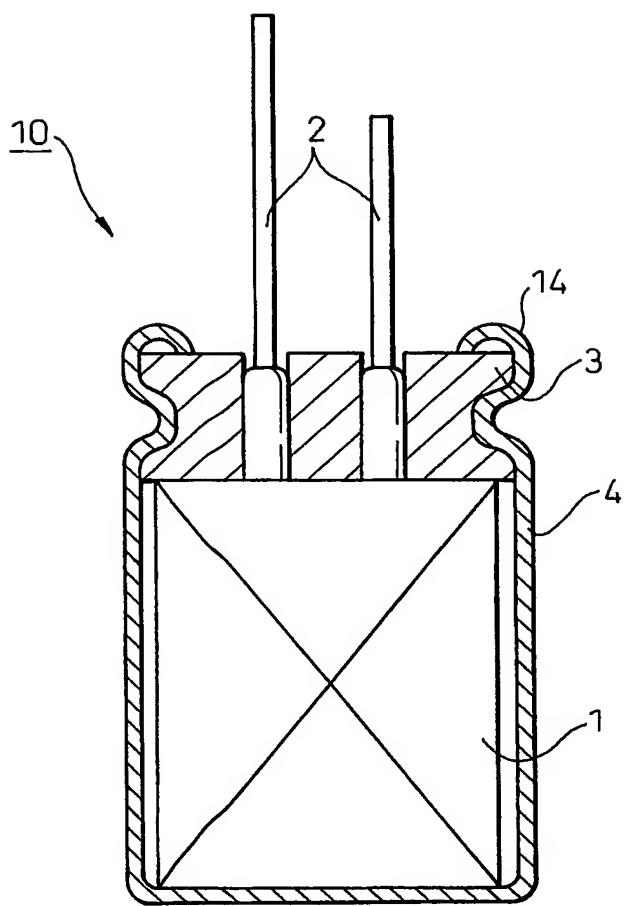
25. 前記封口体が、樹脂加硫イソプレンイソブチレンゴムまたは過酸化物加硫イソプレンイソブチレンゴムであることを特徴とする請求項 20～24 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

26. 銅線または銀線からなる外部端子をさらに有していることを特徴とする請求項 20～25 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

27. -40℃以上の温度で使用されることを特徴とする請求項 20～26 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

28. -25℃以上の温度で使用されることを特徴とする請求項 20～26 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

Fig.1



1/4

Fig.2

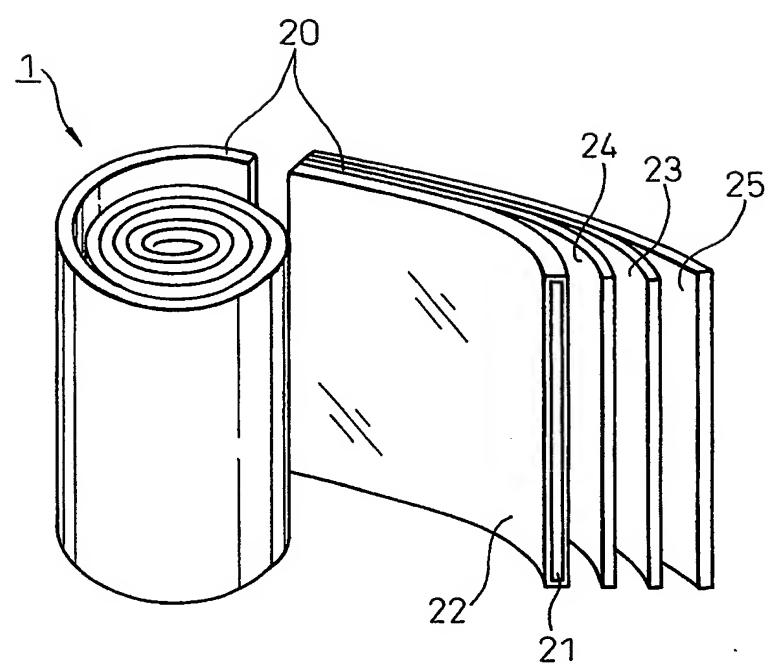


Fig. 3

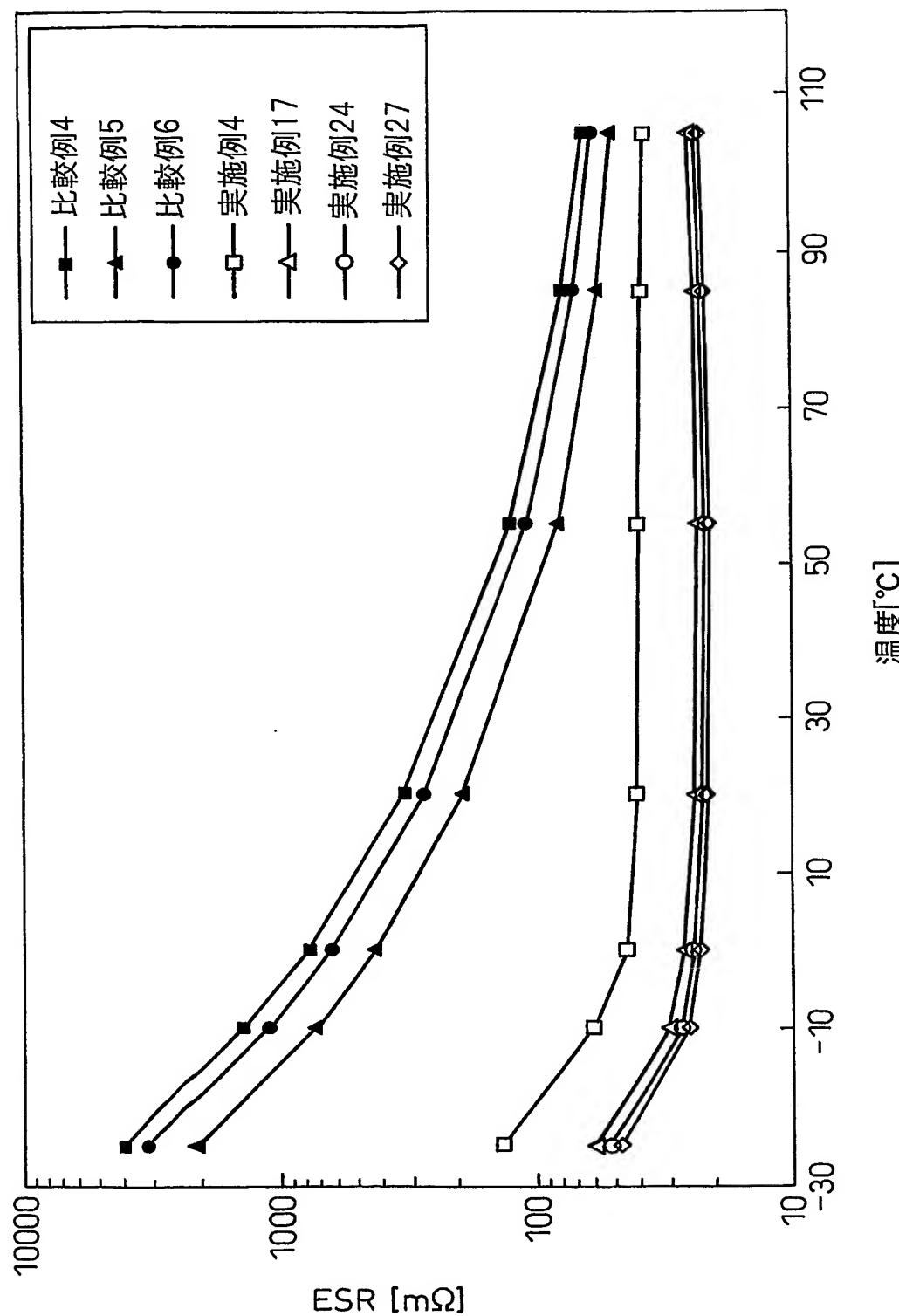
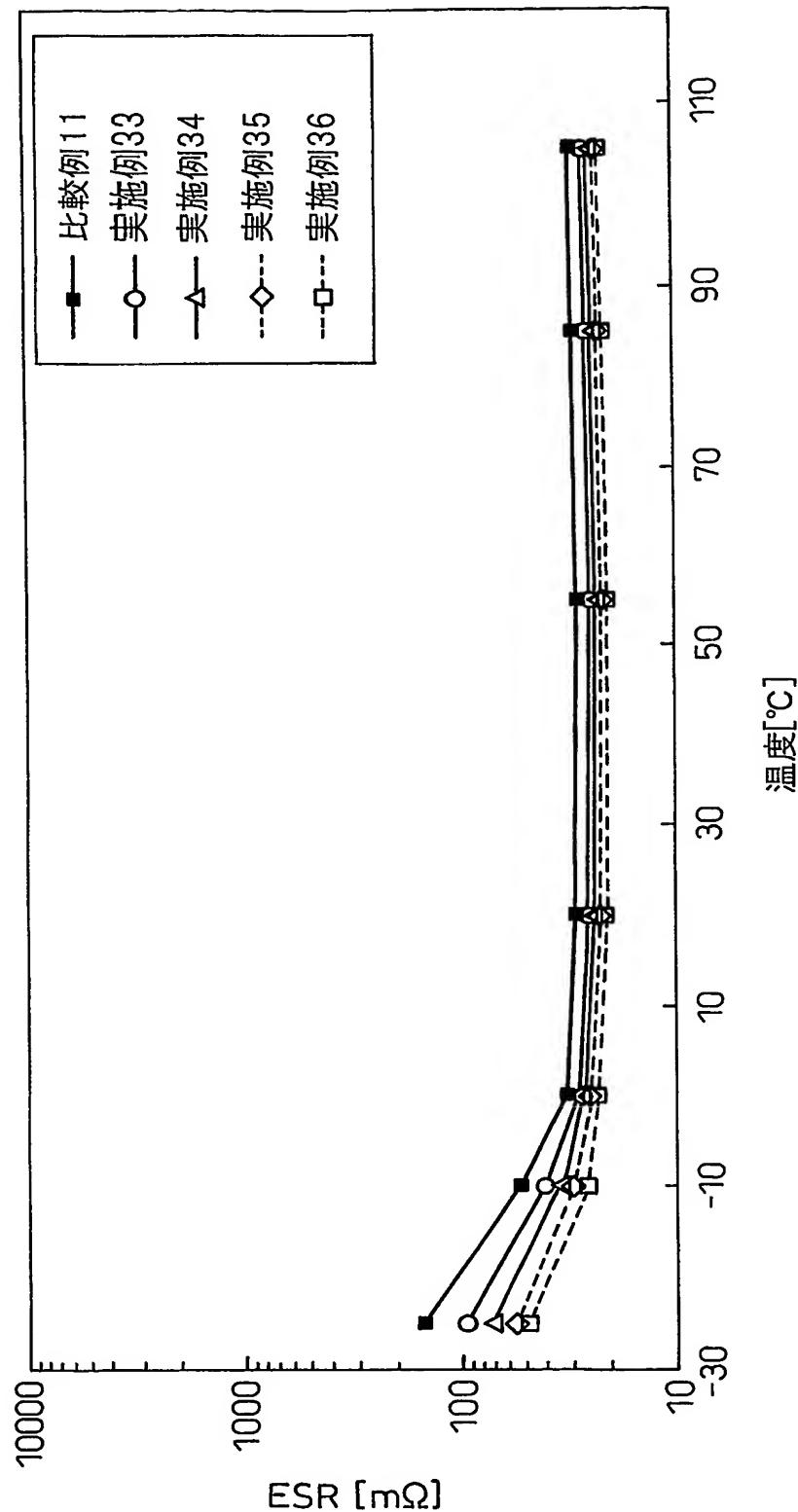


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/035, H01G9/008, H01G9/08, H01G9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G9/035, H01G9/008, H01G9/08, H01G9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-31983 A (Rubycon Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), Full text (Family: none)	1-4, 6-8, 10, 12-22, 27-28 24, 25, 26
X	JP 2004-14666 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claim 5; Par. No. [0011] & CN 1467764 A	5, 11
X	JP 2003-68581 A (Nichicon Corp.), 07 March, 2003 (07.03.03), Example 33 (Family: none)	9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 December, 2004 (20.12.04)Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/014535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-184655 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 28 June, 2002 (28.06.02), Claim 1 (Family: none)	24
Y	JP 2002-289482 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 October, 2002 (04.10.02), Claim 6; Par. No. [0005] & TW 0521289 B & CN 1366318 A & US 2002-0139553 A1	25
Y	JP 62-18704 A (Elna Co., Ltd.), 27 January, 1987 (27.01.87), Claims (Family: none)	26
A	JP 2000-150322 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 30 May, 2000 (30.05.00), Par. No. [0002] (Family: none)	23

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01G 9/035, H01G 9/008,
H01G 9/08, H01G 9/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01G 9/035, H01G 9/008,
H01G 9/08, H01G 9/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-31983 A (ルビコン株式会社) 2004. 1. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 6-8, 10, 12-22, 27-28 24, 25, 26
Y		
X	JP 2004-14666 A (松下電器産業株式会社) 2004. 1. 15, 請求項5、【0011】 & CN 146 7764 A	5, 11
X	JP 2003-68581 A (ニチコン株式会社) 2003. 3. 7, 実施例33 (ファミリーなし)	9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 20. 12. 2004	国際調査報告の発送日 11. 1. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 大澤 孝次 電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2002-184655 A (日本ケミコン株式会社) 2002. 6. 28, 請求項1 (ファミリーなし)	24
Y	JP 2002-289482 A (松下電器産業株式会社) 2002. 10. 4, 請求項6、【0005】 & TW 052 1289 B & CN 1366318 A & US 200 2-0139553 A1	25
Y	JP 62-18704 A (エルナー株式会社) 1987. 1. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	26
A	JP 2000-150322 A (日本ケミコン株式会社) 2000. 5. 30, 【0002】 (ファミリーなし)	23